

Composition for dyeing keratin-containing fibers, especially human hair, contains combination of 1,4-diaza-cycloheptane and diamino-pyrazole derivatives as developer

Patent Assignee: HENKEL KGAA

Inventors: HOEFFKES H; MEINIGKE B; ROSE D

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19951010	A1	20010426	DE 1051010	A	19991022	200144	B
WO 200134104	A1	20010517	WO 2000EP10074	A	20001013	200144	
AU 200146097	A	20010606	AU 200146097	A	20001013	200152	
EP 1233744	A1	20020828	EP 2000993035	A	20001013	200264	
			WO 2000EP10074	A	20001013		

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1051010 A ( 19991022)

Patent Details						
Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes	
DE 19951010	A1		14	A61K-007/13		
WO 200134104	A1	G		A61K-007/13		
Designated States (National): AU BR CA CN CZ HU JP NO PL RU SK US VN						
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE						
AU 200146097	A			A61K-007/13	Based on patent WO 200134104	
EP 1233744	A1	G		A61K-007/13	Based on patent WO 200134104	
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE						

**Abstract:**

DE 19951010 A1

NOVELTY Composition (A) contains a combination of:

(a) at least one N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,4-diaza-cycloheptane derivative (I); and

(b) at least one 4,5-diamino-pyrazole derivative (II).

DETAILED DESCRIPTION Composition (A) contains a combination of:

(a) at least one of diaza-cycloheptanes of formula (I) and their salts; and

(b) at least one of pyrazoles of formula (II) and their salts.

R1-R4=H, 1-4C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl or 2-4C dihydroxyalkyl;

X, Y=H, Cl, F, 1-4C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl, 1-4C aminoalkyl, 1-4C alkoxy, 2-4C dihydroxyalkyl or allyl;

R5, R6=H or 1-4C alkyl;

R7-R11=H, 1-6C alkyl, 2-4C hydroxyalkyl, 2-4C aminoalkyl, phenyl (optionally substituted by NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> or 1-4C alkylamino), benzyl (optionally substituted by halo, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, OCH<sub>2</sub>O or NH<sub>2</sub>), pyridyl, thienyl, furyl or -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-P'-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z, or

R9 may also=1-4C alkylamino if R8=H;

m, n=1-3;

P'=O or NH;

Q=H or Me;

Z=Me, OR or NRR';

R, R'=H, Me or Et;

R12=1-6C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl, 1-4C aminoalkyl, mono- or di-(1-4C alkyl)-amino-(1-4C) alkyl, (1-4C) hydroxyalkylamino-(1-4C) alkyl, 1-4C alkoxymethyl, phenyl (optionally substituted by halo, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> or 1-4C alkylamino), benzyl (optionally substituted by halo, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> or 1-4C alkylamino), pyridyl, thienyl, furyl or -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OR'';

p, q=1-3, and

R''=H or Me.

An INDEPENDENT CLAIM is included for a method of dyeing keratin containing fibers, involving applying a dyeing composition (A) containing (a) and (b) (or their reaction product) and other conventional components to the fibers, leaving (A) in contact with the fibers for a suitable time (generally 30 minutes) and rinsing or washing with shampoo.

USE (A) is used for dyeing keratin containing fibers, especially for dyeing human hair (claimed), but may also be used to dye wool, furs or feathers. (A) May also be used in other applications e.g. color photography.

ADVANTAGE In combination with most conventional coupler components, the (a)/(b) developer combination gives bright, even colors (usually brown, blue or violet) with good light, wash, heat and cold-waving fastness.

pp; 14 DwgNo 0/0

**Technology Focus:**

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred composition: (A) Contains

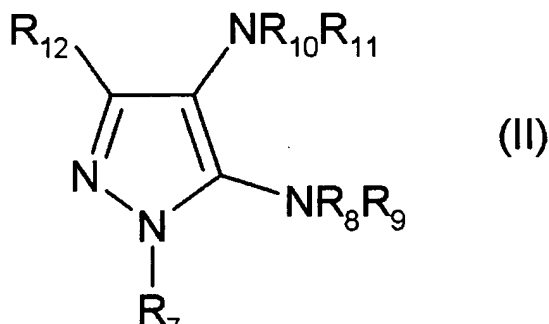
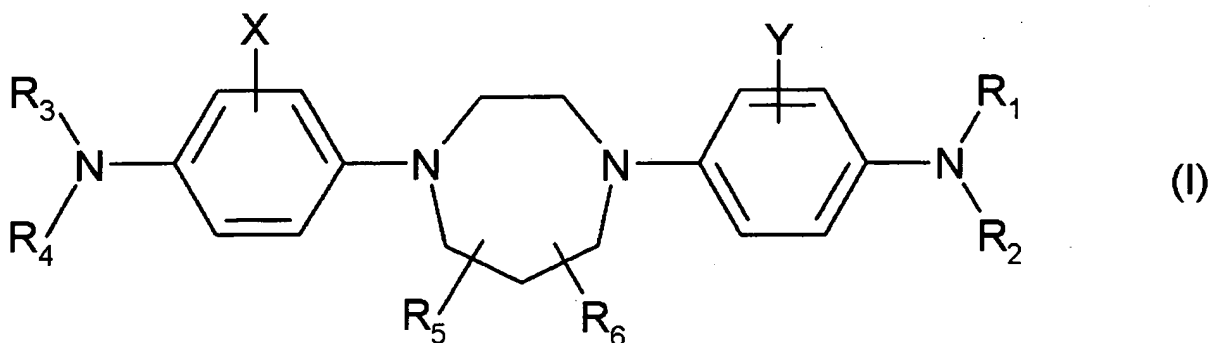
each of (I) and (II) at 0.005-20 (preferably 0.1-5) wt.%, and is preferably an oxidation hair dye.

(A) Optionally also contains:

(i) a further developer component comprising 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 1-(2-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene, p-phenylene diamine, p-tolylene diamine, p-aminophenol, 3-methyl-p-aminophenol, 2-aminomethyl-p-aminophenol, 2-diethylaminomethyl-4-aminophenol, N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylene diamine or 1,3-N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-diamino-1,3-propan-2-ol, specifically at 0.005-20 (preferably 0.1-5) wt.%;

(ii) a coupler comprising 1-naphthol, resorcinol, 1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)-propane, 4-chlororesorcinol, 2,4-diaminophenoxyethanol, 2-methylresorcinol, 5-amino-2-methylphenol, 3-amino-2-chloro-6-methylphenol, 5-amino-4-chloro-2-methylphenol, 2-methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol, 2-amino-3-hydroxypyridine, 2-amino-5-chloro-2-hydroxypyridine and 3-amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridine, specifically at 0.005-20 (preferably 0.1-5) wt. %; and/or

(iii) at least one direct dye.



Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13925862



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 199 51 010 A 1**

51 Int. Cl.7:  
A 61 K 7/13

21 Aktenzeichen: 199 51 010.5  
22 Anmeldetag: 22. 10. 1999  
43 Offenlegungstag: 26. 4. 2001

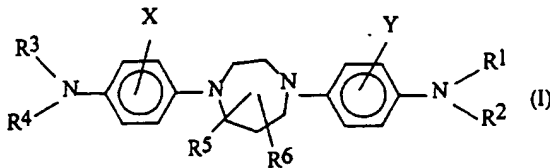
DE 199 51 010 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

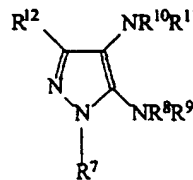
72 Erfinder:  
Rose, David, Dr., 40723 Hilden, DE; Höffkes, Horst,  
Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Meinigke, Bernd, Dr.,  
51381 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern  
57 Es wird ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern beansprucht, das insbesondere als Oxidationsfärbemittel geeignet ist und eine Kombination enthält aus A) mindestens einem 1,4-Diazacycloheptan-Derivaten der allgemeinen Formel (I)



in der  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe,  
X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und  
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen, und  
B) mindestens einem 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (II) und/oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen:



(II)

worin  
R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Aminoalkylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer C<sub>1-4</sub>-Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe, einer Methylenedioxygruppe oder einer Aminogruppe substituiert ist, eine Pyridylgruppe, ...

DE 199 51 010 A 1

Die Erfindung betrifft ein neues Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, das eine Kombination aus mindestens einem Diazacycloheptan-Derivat und mindestens einem 4,5-Diaminopyrazol-Derivat enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufzichvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248–250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264–267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

In der DE 197 07 545 A1 werden beispielsweise Diazacycloheptan-Derivate beschrieben, die als alleinige Entwicklerkomponenten in Kombination mit bestimmten Kupplern in Haarfärbemitteln eingesetzt werden.

Der Einsatz von 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten als Entwicklersubstanzen in Haarfärbemitteln wird beispielsweise in der EP-B-0 740 931 beschrieben. Die Verwendung von weiteren Derivaten ist aus den Druckschriften WO94/08970, WO94/08969 und DE 38 43 892 A1 bekannt.

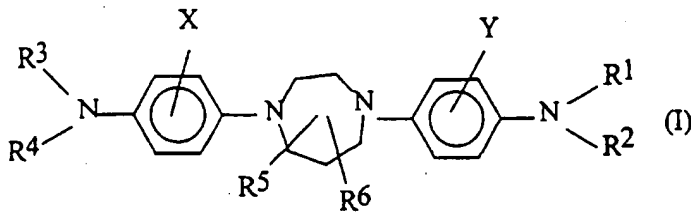
Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwickler-Kombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten eingesetzt. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoff-Kombinationen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Kombinationen von Komponenten zu finden, die geeignet sind, in Färbemitteln eingesetzt zu werden und die insbesondere die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

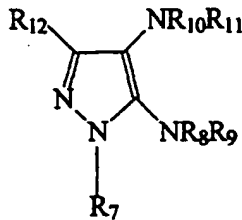
Es wurde nun gefunden, daß Kombinationen aus bestimmten 1,4-Diazacycloheptan-Derivaten und 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten sich hervorragend als Färbekomponente in Mitteln zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen und die auch die an Entwicklerkomponenten gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklerkomponenten mit den meisten bekannten Kupplerkomponenten brillante Farbnuancen, insbesondere im Braun-, Blau- und Violett-Bereich, erhalten, die außerordentlich licht- und waschecht sind. Weiterhin zeichnen sich die erzielten Färbungen durch außerordentliche Kaltwellechtheit und Wärmestabilität, sowie durch eine hervorragende Egalisierung aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, die eine Kombination enthalten aus

A) mindestens einem 1,4-Diazacycloheptan-Derivat der allgemeinen Formel (I)

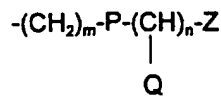


in der  
 $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe.  
 $X$  und  $Y$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und  
 $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe,  
 oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen, und  
 B) mindestens einem 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (11) und/oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen:



(II)

worin  
 $R^7, R^8, R^9, R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte  $C_{1-6}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_{2-4}$ -Aminoalkylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer  $C_{1-4}$ -Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, einer  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppe, einer Methylendioxygruppe oder einer Aminogruppe substituiert ist, eine Pyridylgruppe, eine Thienylgruppe, eine Furylgruppe oder eine Gruppe



worin  $m$  und  $n$  ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen,  $P$  steht für Sauerstoff oder eine Gruppe  $NH$ ,  $Q$  steht für Wasserstoff oder Methyl und  $Z$  steht für Methyl, eine Gruppe  $OR$  oder  $NRR'$ , worin  $R$  und  $R'$ , die identisch oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten,  
 wobei wenn  $R^8$  Wasserstoff bedeutet,  $R^9$  auch  $C_{1-4}$ -Alkylamino bedeuten kann, und  $R^{12}$  steht für eine geradkettige oder verzweigte  $C_{1-6}$ -Alkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Alkyl- $C_{1-4}$ -aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Dialkyl- $C_{1-4}$ -aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl- $C_{1-4}$ -aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-methylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, einer  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer  $C_{1-4}$ -Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, einer  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer  $C_{1-4}$ -Alkylaminogruppe substituiert ist, einen Heterocyclus, der unter Thiophen, Furan und Pyridin ausgewählt ist, oder auch eine Gruppe  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$  worin  $p$  und  $q$  ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen, und  $R''$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Unter keratinhaltigen Fasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Mittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die als Komponente A beschriebenen Verbindungen sind beispielsweise aus der DE 197 07 545 A1 bekannt und lassen sich mit bekannten organischen Synthesemethoden herstellen. Die 4,5-Diaminopyrazole der Komponente B werden beispielsweise in der EP-B-0 740 931 offenbart und lassen sich ebenfalls nach bekannten Synthesemethoden erhalten, sofern sie nicht im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen der Komponente A und der Komponente B werden vorzugsweise in einem Molverhältnis von 1 : 20 bis 20 : 1 eingesetzt.

Auch die physiologisch verträglichen Salze lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen. Beispiele für solche

Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

Als Komponente A haben sich die 1,4-Diazacycloheptan-Derivate gemäß Formel (I) erwiesen besonders geeignet erwiesen, bei denen beide Reste  $R^5$  und  $R^6$  am 1,4-Diazacycloheptan-Ring Wasserstoff sind.

5 Ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Verbindungen gemäß Formel (I), bei denen mindestens drei, insbesondere alle vier, Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für Wasserstoff stehen.

Schließlich haben sich auch diejenigen 1,4-Diazacycloheptan-Derivate gemäß Formel (I) als erfindungsgemäß besonders geeignet erwiesen, bei denen die beiden Substituenten X und Y an den beiden aromatischen Ringen unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe. Wasserstoff sowie Methylgruppen haben sich als ganz besonders vorteilhafte Gruppen X und Y erwiesen.

10 Besonders hervorragend im Sinne der Erfindung geeignete Substanzen sind N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis(4-amino-2-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan und N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan.

Unter diesen Verbindungen sind wiederum N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan bevorzugt.

15 Die Verbindungen der Komponente B werden vorzugsweise ausgewählt aus 4,5-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-hydroxyethyl-pyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-(4'-methylphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-(3'-methylphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-(4'-methoxyphenyl)-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-(2'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-(3'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-hydroxymethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-(2'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-(3'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-methyl-pyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-ethyl-pyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-isopropyl-pyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-ethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-ethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-ethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylaminomethyl-pyrazol, 1-tert.-Butyl-4,5-Diamino-3-methylaminomethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-pyrazol, 1-tert.-Butyl-4,5-diamino-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-1, 3-dimethyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-isopropyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-ethyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-phenyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-benzyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-1-ethyl-3-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-1-tert.-butyl-3-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-(2'-chlorphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-(4'-chlorphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-(3'-trifluormethylphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-diphenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol, 4-Amino-1, 3-dimethyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-1-ethyl-3-methyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-methyl-1-isopropyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-isobutoxymethyl-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-methoxyethoxymethyl-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-hydroxymethyl-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-1,3-diphenyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-3-methyl-5-methylamino-1-phenyl-pyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazino-pyrazol, 5-Amino-3-methyl-4-methylamino-1-phenyl-pyrazol, 5-Amino-1-methyl-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-(4'-chlorphenyl)-pyrazol, 5-Amino-3-ethyl-1-methyl-4-(N,N-methylphenyl)amino-pyrazol, 5-Amino-1-methyl-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-phenyl-pyrazol, 5-Amino-3-ethyl-4-(N,N-methylphenyl)amino-pyrazol, 5-Amino-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-phenyl-pyrazol, 5-Amino-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-(4'-methylphenyl)pyrazol, 5-Amino-3-(4'-chlorphenyl)-4-(N,N-methylphenyl)amino-pyrazol, 5-Amino-3-(4'-methoxyphenyl)-4-(N,N-methylphenyl)amino-pyrazol, 4-Amino-5-methylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-5-ethylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-5-ethylamino-3-(4'-methylphenyl)-pyrazol, 4-Amino-3-phenyl-5-propylamino-pyrazol, 4-Amino-5-butylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-3-phenyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-5-benzylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-5-(4'-chlorphenyl)amino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-3-(4'-chlorphenyl)-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-3-(4'-methoxyphenyl)-5-phenylamino-pyrazol, 1-(4'-Chlorbenzyl)-4,5-diamino-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4-Amino-1-ethyl-3-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1, 3-dimethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methoxybenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methylbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3'-methoxybenzyl)-pyrazol, 4-Amino-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-isopropyl-pyrazol, 4-Amino-1-(2'-hydroxyethyl)-5-(2'-hydroxyethyl)amino-pyrazol, 4-Amino-1-(2'-hydroxyethyl)-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-5-methylamino-pyrazol, 4,5-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-benzylpyrazol und 4-Amino-1-methyl-5,5-N,N-dimethylaminopyrazol sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Die Verbindungen der Komponente B werden besonders bevorzugt ausgewählt aus 4,5-Diamino-pyrazol, 4,5-Diamino-1-hydroxyethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazino-pyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((3-hydroxyethyl)-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropyl-pyrazol und 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethyl-pyrazol sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich besonders gut als sogenannte Oxidationsfärbemittel. In Oxidationsfärbemitteln wirkt die erfindungsgemäße Kombination aus den Verbindungen der Formeln I und II als Entwickler-Komponenten. Es können gewünschtenfalls noch weitere Entwickler-Komponenten sowie Kuppler-Komponenten enthalten sein. Bezüglich der weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten wird auf die zu Beginn der Beschreibung aufgeführten Substanzen verwiesen, die bevorzugte weitere Farbstoffkomponenten darstellen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis-(N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminophenylamino))-2-propanol sowie 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol.

Ganz besonders bevorzugte weitere Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 3-Methyl-4-aminophenol, o-Aminophenol, 2-Aminomethyl- und 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Methylresorcin, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-2-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin.

Diese weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten der Komponenten A und B als auch die gegebenenfalls vorhandenen Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuss einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2, enthalten sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenyldiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(2'-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Mitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färberegebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Weitere in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie



deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Die erfindungsgemäßen Mittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Mittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Mittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Mittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobornsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8-C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^-$ - oder  $-SO_3^-$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_8-18$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12-18}$ -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12-22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,

- C<sub>8-22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga.
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearylmethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropylmethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymeren,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,

- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester.
- Fettsäurealkanamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

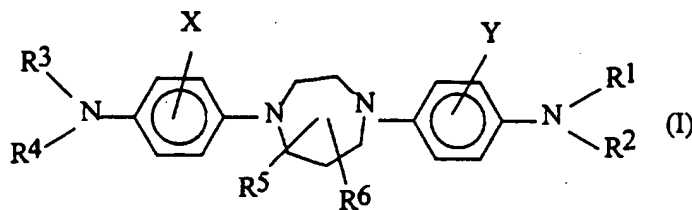
Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Mittels eingesetzt.

Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, den Mitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Mittels, enthalten.

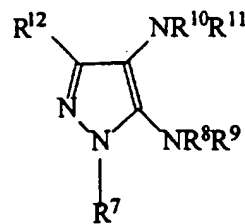
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend eine Kombination aus

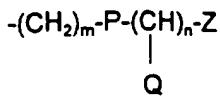
A) mindestens einem 1,4-Diazacycloheptan-Derivat der allgemeinen Formel (I)



in der  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe,  
 X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und  
 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe,  
 oder einen der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen  
 B) mindestens einem 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (II) und/oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen:



worin  
 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Aminoalkylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer C<sub>1-4</sub>-Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe, einer Methylendioxygruppe oder einer Aminogruppe substituiert ist, eine Pyridylgruppe, eine Thienylgruppe, eine Furylgruppe oder eine Gruppe



worin m und n ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen, P steht für Sauerstoff oder eine Gruppe NH, Q steht für Wasserstoff oder Methyl und Z steht für Methyl, eine Gruppe OR oder NRR', worin R und R', die identisch oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten.

wobei wenn R<sup>6</sup> Wasserstoff bedeutet, R<sup>9</sup> auch C<sub>1-4</sub>-Alkylamino bedeuten kann, und R<sup>12</sup> steht für eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Alkyl-C<sub>1-4</sub>-aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Dialkyl-C<sub>1-4</sub>-aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl-C<sub>1-4</sub>-aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Alkoxyethylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer C<sub>1-4</sub>-Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer C<sub>1-4</sub>-Alkylaminogruppe substituiert ist, einen Heterocyclus, der unter Thiophen, Furan und Pyridin ausgewählt ist, oder auch eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{CH}_2)_q-\text{OR}''$  worin p und q ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen, und R'' Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

und/oder Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen sowie üblichen kosmetischen Inhaltsstoffen, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme zur Übertragung von Luftsauerstoff auf die Entwicklerkomponente oder zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 11, insbesondere von 5 bis 10, aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarmittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Mittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

#### Beispiele

#### Ausfärbungen

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol	17,0
Lorol <sup>®</sup> techn. <sup>1</sup>	4,0
Texapon <sup>®</sup> N 28 <sup>2</sup>	40,0
Dehyton <sup>®</sup> K <sup>3</sup>	25,0
Eumulgin <sup>®</sup> B2 <sup>4</sup>	1,5
destilliertes Wasser	12,5

<sup>1</sup> C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (HENKEL)

<sup>2</sup> Natriumlaurylethersulfat (ca. 28% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

<sup>3</sup> Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel R-CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> (ca. 30% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)

<sup>4</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Cetareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

	Cremebasis	50,0
	Entwicklerkomponente (A + B)	7,5 mmol
5	Kupplerkomponente	7,5 mmol
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Inhibitor)	1,0
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0
	konz. Ammoniaklösung	ad pH 10
	Wasser	ad 100

10

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

15

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit Luftsauerstoff, 1%iger und 9%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurde die Emulsion für die Luftoxidation so belassen, für die Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (1%ig bzw. 9%ig) versetzt und vermischt.

20

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

25

Für die Ausfärbungen wurden folgende Kuppler- und Entwickler-Komponenten verwendet:

Entwickler-Komponenten

A N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan

B 4,5-Diamino-1-hydroxyethylpyrazol

30

Die Verbindungen A und B wurden in einem Molverhältnis von 1 : 1 eingesetzt.

Kuppler-Komponenten K

1 4-N,N-Bis-(hydroxyethyl)-amino-2-aminoanisol

2 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol

3 4-Chlor-6-methyl-3-aminophenol

35

4 2-Amino-3-hydroxypyridin

5 3-(2-Hydroxyethyl)-amino-6-methylphenol

6 3,4-Methylenedioxyphenol

7 Resorcin

8 2-Methyl-5-aminophenol

40

9 m-Aminophenol

10 2-Methylresorcin

11 2,4-Diaminophenoxyethanol

12 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)-propan

13 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin

45

Es wurden folgende Ausfärbungen gefunden:

50

55

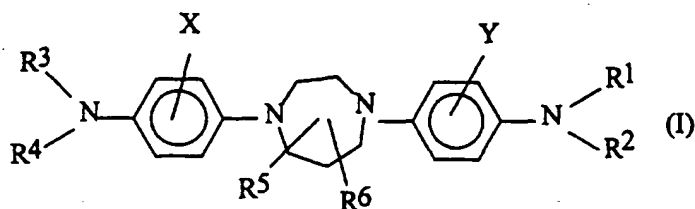
60

65

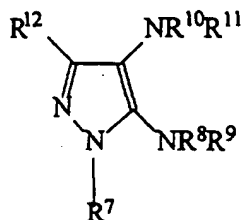
Kuppler	Nuance des gefärbten Haares		
	Luftoxidation	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
K1	schwarzblau	dunkelviolet	dunkelviolet
K2	graumagenta	dunkelpurpur	dunkelpurpur
K3	braunrot	dunkelrubin	dunkelrubin
K4	purpurgrau	dunkelviolet	dunkelviolet
K5	rotbraun	violettbraun	violettbraun
K6	rehbraun	violettbraun	violettbraun
K7	rotbraun	violettbraun	dunkelrubin
K8	rotbraun	dunkelviolet	dunkelrubin
K9	rotbraun	violettbraun	violettbraun
K10	graurot	violettbraun	violettbraun
K11	dunkelviolet	dunkelviolet	dunkelviolet
K12	schwarzblau	schwarzblau	dunkelviolet
K13	champagner	bronzebraun	bronzebraun

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, die eine Kombination enthalten aus  
 A) mindestens einem 1,4-Diazacycloheptan-Derivat der allgemeinen Formel (I)



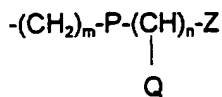
in der  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe,  
 X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und  
 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe,  
 oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen, und  
 B) mindestens einem 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (II) und/oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen:



(II)

worin

$R^7, R^8, R^9, R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte  $C_{1-6}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_{2-4}$ -Aminoalkylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer  $C_{1-4}$ -Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, einer  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppe, einer Methylendioxygruppe oder einer Aminogruppe substituiert ist, eine Pyridylgruppe, eine Thienylgruppe, eine Furylgruppe oder eine Gruppe



worin m und n ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen, P steht für Sauerstoff oder eine Gruppe NH, Q steht für Wasserstoff oder Methyl und Z steht für Methyl, eine Gruppe OR oder NRR', worin R und R', die identisch oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei wenn  $R^8$  Wasserstoff bedeutet,  $R^9$  auch  $C_{1-4}$ -Alkylamino bedeuten kann,

und

$R^{12}$  steht für eine geradkettige oder verzweigte  $C_{1-6}$ -Alkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Alkyl- $C_{1-4}$ -aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Dialkyl- $C_{1-4}$ -aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl- $C_{1-4}$ -aminoalkylgruppe,  $C_{1-4}$ -Alkoxyalkylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, einer  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer  $C_{1-4}$ -Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, einer  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer  $C_{1-4}$ -Alkylaminogruppe substituiert ist, einen Heterocyclus, der unter Thiophen, Furan und Pyridin ausgewählt ist, oder auch eine Gruppe  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$  worin p und q ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen, und R'' Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung I beide Reste  $R^5$  und  $R^6$  für Wasserstoff stehen.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung mit der Formel I mindestens drei der Gruppen  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  für Wasserstoff stehen.

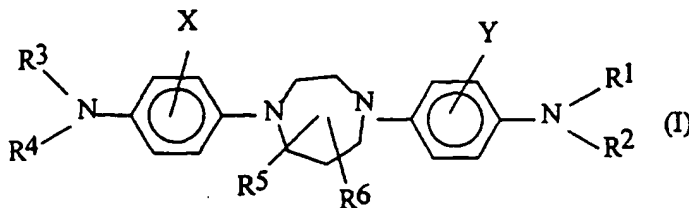
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung mit der Formel I X und Y unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-, insbesondere Methylgruppe.

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus N,N-Bis(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und N,N'-Bis(4-amino-3-methyl-phenyl)-1,4-diazacycloheptan ausgewählt sind.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit der Formel II ausgewählt ist aus 4,5-Diamino-pyrazol, 4,5-Diamino-1-hydroxyethyl-pyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-(4'-methylphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-(3'-methylphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-(4'-methoxyphenyl)-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4, 5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-(2'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-(3'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-hydroxymethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-(2'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-(3'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-methylpyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-ethyl-pyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-isopropyl-pyrazol, 3-Aminomethyl-4,5-diamino-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-ethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-ethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-ethylaminomethyl-1-tert.-butyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-dimethylaminomethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylaminomethyl-pyrazol, 1-tert.-Butyl-4,5-Diamino-3-methylaminomethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-pyrazol, 1-tert.-Butyl-4,5-diamino-3-[( $\beta$ -hydroxyethyl)aminomethyl]-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-1,3-dimethyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-isopropyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-ethyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-1-tert.-butyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-1-phenyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-benzyl-3-methyl-pyrazol, 4-Amino-1-ethyl-3-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-1-tert.-butyl-3-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-(2'-chlorphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-(4'-chlorphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-(3'-trifluormethylphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-

- 1,3-diphenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-1-ethyl-3-methyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-methyl-1-isopropyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-isobutoxymethyl-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-methoxyethoxymethyl-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-3-hydroxymethyl-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-1,3-diphenyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-3-methyl-5-methylamino-1-phenyl-pyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazino-pyrazol, 5-Amino-3-methyl-4-methylamino-1-phenyl-pyrazol, 5-Amino-1-methyl-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-(4'-chlorphenyl)-pyrazol, 5-Amino-3-ethyl-1-methyl-4-(N,N-methylphenyl)aminopyrazol, 5-Amino-1-methyl-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-phenyl-pyrazol, 5-Amino-3-ethyl-4-(N,N-methylphenyl)amino-pyrazol, 5-Amino-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-phenyl-pyrazol, 5-Amino-4-(N,N-methylphenyl)amino-3-(4'-methylphenyl)pyrazol, 5-Amino-3-(4'-methoxyphenyl)-4-(N,N-methylphenyl)amino-pyrazol, 4-Amino-5-methylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-5-ethylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-5-ethylamino-3-(4'-methylphenyl)-pyrazol, 4-Amino-3-phenyl-5-propylamino-pyrazol, 4-Amino-5-butylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-3-phenyl-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-5-benzylamino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-5-(4'-chlorphenyl)amino-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-3-(4'-chlorphenyl)-5-phenylamino-pyrazol, 4-Amino-3-(4'-methoxyphenyl)-5-phenylamino-pyrazol, 1-(4'-Chlorbenzyl)-4,5-diamino-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4-Amino-1-ethyl-3-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methoxybenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methylbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3'-methoxybenzyl)-pyrazol, 4-Amino-1-methyl-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-isopropyl-pyrazol, 4-Amino-1-(2'-hydroxyethyl)-5-(2'-hydroxyethyl)-aminopyrazol, 4-Amino-1-(2'-hydroxyethyl)-5-methylamino-pyrazol, 4-Amino-5-methylaminopyrazol, 4,5-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-benzylpyrazol und 4-Amino-1-methyl-5,5-N,N-dimethylaminpyrazol sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit der Formel II ausgewählt ist aus 4,5-Diamino-pyrazol, 4,5-Diamino-1-hydroxyethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-pyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazino-pyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol und 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethyl-pyrazol sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen mit der Formel I und mit der Formel II insgesamt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten sind.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß es ein Oxidationshaarfärbemittel ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Entwickler-Komponenten ausgewählt aus 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-p-aminophenol, 2-Aminomethyl-p-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-1, 3-propan-2-ol enthalten sind.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 1-Naphthol, Resorcin, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Methylresorcin, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-2-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin als Kuppler-Komponenten enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwickler- und Kupplerkomponenten jeweils in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten sind.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.
14. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend eine Kombination aus

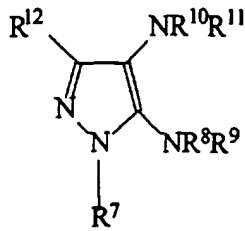
A) mindestens einem 1,4-Diazacycloheptan-Derivat der allgemeinen Formel (I)



in der  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe oder eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe,  
 $X$  und  $Y$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-, -Hydroxyalkyl-, -Aminoalkyl- oder -Alkoxygruppe, eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe oder eine Allylgruppe und



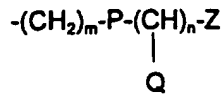
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen  
 B) mindestens einem 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der allgemeinen Formel (II) und/oder einem der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen:



(II)

worin

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2-4</sub>-Aminoalkylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer C<sub>1-4</sub>-Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe, einer Methylendioxygruppe oder einer Aminogruppe substituiert ist, eine Pyridylgruppe, eine Thierylgruppe, eine Furylgruppe oder eine Gruppe



worin m und n ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen, P steht für Sauerstoff oder eine Gruppe NH, Q steht für Wasserstoff oder Methyl und Z steht für Methyl, eine Gruppe OR oder NRR', worin R und R', die identisch oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei wenn R<sup>5</sup> Wasserstoff bedeutet, R<sup>9</sup> auch C<sub>1-4</sub>-Alkylamino bedeuten kann,

und

R<sup>12</sup> steht für eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Alkyl-C<sub>1-4</sub>-aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Dialkyl-C<sub>1-4</sub>-aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl-C<sub>1-4</sub>-aminoalkylgruppe, C<sub>1-4</sub>-Alkoxyethylgruppe, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer C<sub>1-4</sub>-Alkylaminogruppe substituiert ist, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Trifluormethylgruppe, einer Aminogruppe oder einer C<sub>1-4</sub>-Alkylaminogruppe substituiert ist, einen Heterocyclus, der unter Thiophen, Furan und Pyridin ausgewählt ist, oder auch eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>OR" worin p und q ganze Zahlen bedeuten, die identisch oder voneinander verschieden sind und im Bereich von 1 bis einschließlich 3 liegen, und R" Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

und/oder Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen sowie üblichen kosmetischen Inhaltsstoffen, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.